

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-178545

⑫ Int. Cl.

C 08 L 29/04
 B 29 C 47/08
 C 08 L 23/26
 67/00
 71/02
 77/00

識別記号

L D M
 L P A
 L Q E
 L Q S

庁内整理番号

8620-4J
 6660-4F
 7224-4J
 8830-4J
 7224-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)7月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 溶融樹脂流路内置換用組成物

⑮ 特願 昭62-335824

⑯ 出願 昭62(1987)12月29日

⑰ 発明者 称 宜 太 一 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
 ⑱ 発明者 広 藤 例 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
 ⑲ 出願人 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
 ⑳ 代理人 弁理士 本多 堅

明細書

1. 発明の名称

溶融樹脂流路内置換用組成物

2. 特許請求の範囲

(1) エチレン含有量 25 ~ 60 モル%、けん化度 90% 以上 の エチレン-ビニルアルコール共重合体 30 ~ 95 重量% と ポリアミド-ポリエーテル共重合体、ポリエステル-ポリエーテル共重合体 および ポリアミド-ポリエステル-ポリエーテル共重合体 から 選ばれる 重合体 70 ~ 5 重量% の 組成物 (A) からなり、かつ置換される エチレン-ビニルアルコール共重合体 (B) に対して 下記式 (I)、(II) および (III) を満足する 溶融樹脂流路内置換用組成物。

0.1 \leq M I (A) \leq 2.0 (I)

1.0 \leq M I (A) / M I (B) \leq 0.1 (II)

D (B) / D (A) \leq 0.9 (III)

但し

M I (A) - (A) の メルトインデックス (190°C - 2160°F)
 (9 / 10 分)

M I (B) - (B) の メルトインデックス (190°C - 2160°F)

D (A) - (A) の スウェル比

D (B) - (B) の スウェル比

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

本発明は エチレン-ビニルアルコール共重合体 (以下 EVOH と記す) を 溶融成形する 装置において 溶融流路内に 残存する EVOH をすみやかに 排出でき、かつ EVOH を再度、流路内に導入した場合、該バージング剤の 残存による 製品不良ロスが 大幅に 改善される 溶融樹脂流路内置換用組成物 (以下 バージング剤 と記す場合がある) に関する。

B. 従来の技術

EVOH は 今日、 食品等の 包装用 フィルム、 容器、特に 酸素に対する バリアー性が 必要な 食品、 保香性を 必要とする 製品などに対する 使用を 目的とする 分野において、 有効性が 認められている。

しかし、 EVOH を 溶融押出し成形を行なう場合、長時間運転を行なうと、樹脂流路内の 滞留部分などで EVOH が ゲル化あるいは 分解が生じ、

Best Available Copy

特開平1-178545 (2)

製品中にブツ、ゲル状物の混入、あるいは厚みムラ、スジ等の発現による外見不良が生じる事がある。また運転を停止した後、再度運転を開始する場合、樹脂流路内のゲル化、あるいは発泡分解し変化したEVOHが長期にわたり排出される為、正常な製品を採取するのに多大な時間と格外ロス品が生じてしまう。最悪の場合、装置流路内を分解掃除する必要がある。

これらの問題点を解決する為、長期運転中ゲル、スジ等の異常が発生した場合、あるいは運転を停止する場合、EVOH樹脂の流路内をたとえば高密度ポリエチレン(HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリスチレン(PS)、ポリプロピレン(PP)等で置換(バージング)する方法が採用されている。特にバージングの効率を上げる為、バージング剤の溶融粘度指数(190°Cメルトイインデックス 0.05~1.0/10分)の低い樹脂を使用し、あるいは場合によつては段階的に粘度指数の低い樹脂に切り替え、押出温度を下げる、あるいは/及び吐出量を増す等の処置が取ら

れている。

しかしながら、該バージング操作は複雑であり、かつ多くの時間とバージング剤が必要なだけでなく、悪い事にはバージング完了後、流路にEVOHを導入し、再立上げを行なう場合、バージング剤が長期間製品中に残存し、正常な製品が採取可能になる為に多大の時間が必要である。特にEVOHとの共押出、共射出多層構造体において透明性が要求されるPS、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)等の多層品あるいは延伸操作が加わる構成体においては、バージング剤によるゲル、ブツ状物の混入あるいはゲル、ブツ状物による延伸時のEVOH層の破れピンホールが問題となる。さらに悪い事にはEVOH流路内の滞留ゲル状物を除去するには、バージング剤の溶融粘性指数(メルトイインデックス)が低いほど効果的であるが、逆にEVOHで再立上げを行なつた場合、バージング剤の排出が容易でなく、長時間製品中に残存、混入する。この対策としてEVOHで再立上げする場合に際しバ

ジング剤のメルトイインデックスを段階的に増す方法も一部で採用はされているが、操作が煩雑であり、時間及びバージング剤の量が非常に多くなり効果的でなかつた。

それ故EVOH流路内の滞留ゲル状物の除去が容易であり、かつ、EVOHによるバージング剤の排出が容易である、すなわちEVOHでの再立上げ時、短時間で製品化可能なバージング剤の開発が重要な課題の一つである。

C. 発明が解決しようとする問題点

EVOHは前記した様に優れた諸特性を持つている。反面、溶融押出し成形を長期間あるいは停止再立上げを行なうと、ゲル、ブツ、スジ等が製品に混入する場合がある。そこで本発明者らはEVOH流路内に滞留するゲル状物の除去が容易であり、かつEVOHで再立上げ時短時間で排出が可能なバージング剤を開発すべく鋭意検討を行なつた結果、本発明を完成するに至つた。

D. 問題を解決するための手段

本発明は、エチレン含有量2.5~6.0モル%、

けん化度90%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物3.0~9.5重量%とポリアミド-ポリエーテル共重合体、ポリアミド-ポリエーテル-ポリエステル共重合体およびポリエステル-ポリエーテル共重合体より選ばれる重合体7.0~5重量%からなる組成物(A)からなり、かつ、置換されるエチレン-ビニルアセタール共重合体(B)に対して下記式(I)、(II)及び(III)を満足する溶融樹脂流路内置換用組成物である。

$$0.1 \leq M_1(A) \leq 2.0 \quad (I)$$

$$1.0 \geq M_1(A) / M_1(B) \geq 0.1 \quad (II)$$

$$D(B) / D(A) \leq 0.9 \quad (III)$$

但し

$M_1(A) \cdots (A)$ のメルトイインデックス(190°C~2160°F)

$M_1(B) \cdots (B)$ のメルトイインデックス(190°C~2160°F)

$D(A) \cdots (A)$ のスウエル比

$D(B) \cdots (B)$ のスウエル比

ここでスウエル比とは、メルトイインデクサー190°C~2160°Fの荷重で樹脂を吐出させた時の吐出直後の樹脂直径Dをメルトイインデクサーのオリフィス径

特開平1-178545 (3)

| D₀ で除した値である。

E. 発明のより詳細な説明

EVOH樹脂をシート、フィルム、カップ、ボトル等に溶融押出成形、共押出成形、共射出成形するに際し、長期間運転あるいは運転停止再立上げ時、ゲル状物の混入及びスジなどが発生する。そこで本発明者らはEVOH樹脂流路を各種バージング剤でバージングを行ない、ゲル、スジの推移を観察し、バージング剤の効果を調べた。すなわちバージング剤として溶融粘性指数（メルトイントインデックス、190°C）がEVOHのそれより高いPE、PS等はゲル、スジの改善効果は少なく、逆にメルトイントインデックスがEVOHより低いものはバージング時ゲル等の排出が認められ効果が期待されたが、EVOHでの再立上げ時、長期間にわたりバージング剤の排出が認められ、多大の格外品が生じた。

そこで本発明者らは、鋭意検討を行なつた結果、意外な事に熱安定性が悪く、ゲル、スジ、ブツを発生しやすいEVOHにポリエーテルとポリアミ

スウエル比が小さなものよりスジ、ゲル等の原因となる樹脂流路に付着した熱劣化物を除去する効果が大きい為ではないかと推定され、本発明を完成させるにいたつた。この事実は後述する実施例からも明らかである。また本発明においては(Ⅲ)の他に(Ⅰ)および(Ⅱ)を満足することも重要である。

以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明に使用されるEVOHは、エチレン含有量25～60モル%，好適には25～55モル%，酢酸ビニル成分のけん化度は90%以上、好適には95%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物である。エチレン含有量が25モル%以下になると成形温度が分解温度に近くなり、成形が困難となる。

一方、エチレン含有量が60モル%以上になると、原因はさだかではないが、スジ、ゲルの除去効果などバージング剤としての性能が十分でなくなる。

置換されるEVOH(B)のエチレン含有量、けん化度の範囲は前記バージング剤として使用するEVOHのエチレン含有量、けん化度の範囲から選ばれ

ドを主成分とする共重合体エラストマーをEVOH 30～95モル%に対し該エラストマーを70～5モル%含有してなるEVOH組成物(A)がバージングに際しゲル、スジの改善効果が大きいだけでなく、おどろくべきことにEVOHでの再立上げに際し、短時間でブツ、ゲル、スジの無い良好な製品が採取可能である事がわかり、本発明にいたつた。この原因としてポリアミド-ポリエーテルエラストマー自身、樹脂流路壁面への付着が少ない事、あるいは/及びポリアミド-ポリエーテルエラストマーがEVOHの熱劣化性を改善する為と考えられない事もないが、それだけでは説明の付かない現象も種々認められるにいたり、さらに鋭意検討した結果、おどろくべき事に置換されるEVOH樹脂(B)のスウエル比が、EVOHと該エラストマーとをブレンドした樹脂(A)のスウエル比より小さいほど、すなわち図を満足するときブツ、スジの改善効果が大きい事が判明した。この原因はさだかではないが、スウエル比の相対的に大きなバージング用樹脂(A)が同一粘性特性を持ち、

るが、使用するにあたつては、同一のエチレン含有量、けん化度のEVOHを使用してもよいし、異なるものを使用してもよい。また両EVOHは本発明の目的が阻害されない範囲内で他の共重合性モノマーで変性されていてもよい。

EVOHにブレンドする重合体としては、5～95モル%含有してなるポリアミド-ポリエーテルブロック共重合体あるいはポリアミド-ポリエーテルポリエステルブロック共重合体あるいはポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体が好適なものとしてあげられる。ポリエーテル成分としてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコールなどポリ脂肪族グリコールが、ポリアミド成分としては6ナイロン、6・6ナイロン、6・12ナイロン、6・9ナイロン、6・10ナイロン、12ナイロンなどが、またポリエステル成分としては、各種脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル類が使用される。これらの共重合体中に占めるポリエーテル成分の含有量は5～95モル%が好ましく、さら

特開平1-178545 (4)

に好適には 20 ~ 80 モル% である。共重合体中のポリエーテル成分が 5% 以下の場合にはバージング後の EVOH 再立上げ時、長期間にわたりバージング剤の排出が認められる。一方ポリエーテル成分が 95% 以上の場合にはバージングによるゲル、スジ解消効果が十分でない。好適にはポリエーテル成分の含有量は 10 ~ 70 モル% である。

これらのブロック共重合体はポリエーテル成分と、ポリアミド成分および/またはポリエステル成分を溶融ブレンドすることにより得られるが、さらにはポリエーテル成分、ポリアミドを構成する成分 (εカプロラクタムなど)、ポリエステルを構成する成分 (ジカルボン酸成分と多価アルコール成分) を共縮合することによっても得られる。

共重合体と EVOH のブレンド比率に関しては EVOH の含有量が 30 重量% 以下の場合には、バージング後の EVOH 再立上げ時、長期間にわたりバージング剤の排出が認められる。一方、EVOH の含有量が 95 重量% 以上の場合には、バージングによるゲル、スジ解消効果が十分でない。

ヒンダードフェノール、あるいはヒンダードアミン類等の熱安定剤、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、シリカ、酸化チタン等の金属塩、無機物の粉末類、シリコン系、フッソ系脂肪族エステル、アミド系滑剤あるいは顔料などを本発明の効果を阻害しない範囲で添加する事は自由である。

該バージング剤を作るに際しては EVOH と該重合体とをドライブレンドした後、溶融押出しペレット化する事が好ましい。溶融押出しに関しては特に限定されるものではなく、一軸押出機、二軸押出機が使用される。バージング剤が使用される溶融押出装置に関しては特に限定されるものではなく、たとえば単層フィルム押出機、単層インフレ押出機、共押出シート製膜機、共押出フィルム製膜機、共押出ブロー成形機、共射出成形機等に使用される。

バージング剤の使用方法に関しては、通常 EVOH 側押出機ホッパー内の樹脂が無くなつた後、バージング剤を押出機樹脂滞留量の約 6 ~ 20 倍投入する。この場合スクリュー回転数の増加、押

好適な EVOH の含有量は 40 ~ 90 重量% である。

さらに、該共重合体と EVOH とをブレンドした組成物の溶融挙動がバージング効果に大きく影響する。すなわち前述したとおり本発明においては (I)、(II) および (III) を満足することが重要である。好適には下記 (I)'、(II)' および (III)' を満足する事である。

$$0.3 \leq M_1(A) \leq 1.8 \quad \dots \dots \dots (I)'$$

$$8 \geq M_1(A) / M_1(B) \geq 0.3 \quad \dots \dots \dots (II)'$$

$$0.8 \geq D(B) / D(A) \geq 0.1 \quad \dots \dots \dots (III)'$$

但し

$$D(A) \dots \text{バージング剤のスクウェル比}$$

$$D(B) \dots EVOH(B) \text{のスクウェル比}$$

$M_1(A) / M_1(B)$ が 1.0 より大きい場合は/および $D(B) / D(A)$ が 0.9 より大きい場合はバージングによるゲル、スジ解消効果が十分でなく、また逆に $M_1(A) / M_1(B)$ が 0.1 以下の場合にはバージング後の EVOH 再立上げ時、長期間にわたりバージング剤の排出が認められる。

EVOH と該重合体のブレンド組成物の中にグリコール系あるいは金属セツケンなどの可塑剤、

出機温度の低下等が効果的である。さらに、バージング剤のメルトイントексを段階的に低いものに変更する事も有効である。バージング完了後、降溫停止する場合もありまた引きつづき直ちに EVOH で再立上げする場合もある。引きつづき EVOH で再立上げする場合、押出機ホッパー内の樹脂が無くなつた後、EVOH を投入して運転を続行する場合もあるが、正常な製品を早く得る為にバージング剤のメルトイントексを上記とは逆に段階的に高いものに変更した後、EVOH を投入する事がよりのぞましい場合もある。運転停止後昇温して再立上げする場合、バージング剤で短期間押出しを行なつた後、EVOH に切替える事がのぞましい。この場合もバージング剤のメルトイントексを段階的に高いものに変更した後 EVOH に切替える事がより効率的である。以下実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれによつてなんら限定を受けるものではない。

F. 実施例

実施例 1

特開平1-178545 (5)

エチレン含有量 31 モル%、けん化度 99.4%、メルトイソデンクス (MI 190°C - 2160°F) 1.3 g / 10 分の EVOH (クラレ製 EVAL-E P-F101) にポリエチレングリコール成分を 60 モル% 含有するポリアミド - ポリエーテル共重合体を 30 重量% を配合し二軸スクリュータイプベント式 40 中押出機にて N₂ 下 200 °C で押出しペレット化を行なつた。得られたペレット (A) を 80 °C - 8 時間乾燥しバージング剤を作成した。バージング剤の MI は 1.0 g / 10 分であり、MI(A) / MI(B) = 1.0 / 5.5 = 0.18, D(B) / D(A) = 1.3 / 1.8 = 0.7 であつた。

フィードブロック型 3 種 5 層共押出装置 (EVOH 侧押出機 220 °C, 接着性樹脂押出機 230 °C, PET 侧押出機 280 °C, フィードブロック及びダイ 270 °C) を用い、最外層ポリエステル (クラレ製 PET KX900-9) が 800 μ, 接着性樹脂 (無水マレイン酸によるグラフト変性エチレン - 酢酸ビニル共重合体; クラレ製 ED551) 各 50 μ さらに最内層に EVOH (B) (クラレ製 E

PS をバージング剤として使用した場合、さらには EVOH 及びポリエーテル系共重合体の組成銘柄を第 1 表に示すとおり、変更を行なつた場合、いずれの場合もバージング剤としては不適当であつた。

実施例 4

実施例 1 において、共押出シートの最外層をポリカーボネート、EVOH をクラレ製 EP-F101 に変更し、さらにバージング剤中の EVOH を E - E105 (C₂H₄ 含有量 44 モル%, けん化度 99.4%, MI = 5.5) に変更して、実施例 1 と同様に行なつた。この時バージング剤の MI は 5.0 g / 10 分、MI(A) / MI(B) = 5.0 / 1.3 = 3.7, D(B) / D(A) = 1.2 / 1.8 = 0.66 であつた。EVOH 押出機にバージング剤を 30 分投入しただけではゲル状物の排出が一部認められた為、さらに 30 分間バージングした後、EVOH に再度切替えた所、30 分後よりスジ、ツツの無い良好な製品が得られた。

実施例 5

P-E105, MI = 5.5 g / 10 分) 50 μ のシートを成形した所、3日後より EVOH 層にスジ及びゲルが認められる様になつた。そこで上記運転条件下 EVOH 侧押出機 (吐出量 5 kg / hr) に上記バージング剤を約 30 分投入した後、再度 EVOH に切替えた所、60 分後よりスジ、ツツの無い良好な製品シートが得られた。

次に再度バージング剤で上記同条件下バージした後、運転を停止した。翌日、装置を昇温し上記運転条件下、EVOH 侧押出機 (吐出量 5 kg / hr) をバージング剤で約 30 分置換した後、EVOH に切替えた所、60 分後よりスジ、ツツの無い良好な製品シートが得られた。

実施例 2 ~ 3

バージング剤に使用する EVOH 及びポリエーテル系共重合体の組成銘柄を第 1 表に示すとおり、変更を行ない、それ以外は実施例 1 と同様に行なつた。いずれの場合も良好な結果が得られた。

比較例 1 ~ 7

バージング剤を用いない場合、あるいは PE、

実施例 4 において実施例 1 で使用した MI(A) の低いバージング剤を 15 分間使用した後、実施例 4 で使用した MI(A) の高いバージング剤を 15 分間流した。その後 EVOH に切り替えた所、30 分後よりスジ、ツツの無い良好な製品が得られた。

実施例 6

日清 ASB 社製共射出延伸ブロー装置を用いて最外層に PET 160 μ, 中間層に EVOH (クラレ製 EP-F101 C₂H₄ 含有量 32 モル%, MI = 1.3 g / 10 分) 20 μ, 最内層に PET ([η] = 0.7 dL / g) 構成の 2 種 3 層ボトルを製造時、実施例 2 で用いたバージング剤で 20 分間バージングし運転を停止した。次の日装置の昇温完了後、該バージング剤で約 20 分バージングした後、EVOH に切替えた所、30 分後より良好な製品が採取可能となつた。

以下余白

特開平1-178545 (6)

第 1 表

バージング剤	EVOH組成			製品EVOH		バージング剤の特性			ゲル、スジの状況					
	GH ₄ 含量	MI	エラストマー ポリエーテル成分	GH ₄	MI	MI	MI(A) MI(B)	D(B) D(A)	バージ 時間	EVOH 再立上げ	停止再立上げ			
	モル%	g/10分	モル%	(wt%)	モル%	g/10分	g/10分		分	製品化 時間分	状況	製品化 時間分	状況	
実施例1	31	1.3	60	30	44	5.5	1.0	0.18	1.4	30	60	○	60	○
実施例2	44	5.5	60	30	31	1.3	5.0	3.7	1.7	30	90	△	90	△
実施例3	44	5.5	60	30	31	1.3	5.0	3.7	1.7	60	30	○	60	○
比較例1	31	1.3	60	3	44	5.5	1.3	0.19	1.0	30	180<	×	180<	×
比較例2	31	1.3	60	3	44	5.5	1.3	0.19	1.0	180	180<	×	180<	×
比較例3	31	1.3	60	80	44	5.5	0.6	0.11	1.4	30	180<	×	180<	×
比較例4	31	1.3	60	80	44	5.5	0.6	0.11	1.4	180	160	△	180	△
比較例5	ポリエチレン (MI = 1.5)			44	5.5	1.5	0.27	1.2	60	180	△	180	△	
比較例6	31	1.3	3	30	44	5.5	1.0	0.18	1.0	30	180<	×	180<	×
比較例7	31	1.3	3	30	44	5.5	1.0	0.18	1.0	180	180<	×	180<	×

注: 製品化時間…製品化までに要する時間

○…スジ、ブクなし良好

△…スジ、ブク減少

×…スジ、ブク変化なし(多い)

G. 発明の効果

本発明のバージング剤によればEVOHを溶融成形する装置において、溶融流路内に残存するEVOHをすみやかに排出でき、かつEVOHを再度、流路内に導入した場合、バージング剤の残存による製品ロスを大巾に改善することができる。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 勝

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.